

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-017069

(43) Date of publication of application: 25.01.1991

(51)Int.CI.

C07D249/06 A01N 43/647 C07D401/04 C07D403/04 // C07C247/16

(21)Application number: 02-125641

(71)Applicant: SCHERING AGROCHEM LTD

(22)Date of filing:

17.05.1990

(72)Inventor: WILLIS ROBERT J

MARLOW IAN DAVID

(30)Priority

Priority number: 89 8911387

Priority date: 18.05.1989

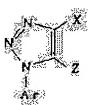
Priority country: GB

(54) TRIAZOLE INSECTICIDE

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide an excellent insecticidal or miticidal compsn. obtained by mixing an almost novel triazole derivative with a agriculturally usable diluent or carrier.

CONSTITUTION: An insecticidal or miticidal compsn. is prepared by mixing a compd. represented by the formula [Ar is phenyl, pyridyl, or pyrimidyl; X and Z are each H, halogen, cyano, nitro, carbamoyl, SOR1 (R1 is alkyl), SO2R1, NR2R3 (R2 is alkyl or acryl), SR4 (R3 and R4 are each R2 or H and R2 and R3 form a ring along with N), OR4, COOR5 (R5 is H, alkyl or aryl), SiR6R7R8 (R6-R8 are alkyl or aryl), aryl or alkyl; Z is X or amino but X and Z are not together H] (when Ar is 4-trifluoromethylphenyl, the compd. is novel) with a diluent or a carrier. The compd. represented by the formula is produced from a novel intermediate such as 1-azide-2,6-dichloro-4-trifluoromethylbenzene.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]



⑩日本国特許庁(JP)

寿 許 出 願 公 開

@ 公 開 特 許 公 報(A) 平3-17069

®Int. Cl. 5 C 07 D 249/08 Ň ŌŻ

247/16

識別記号 庁内整理番号 **匈公開** 平成3年(1991)1月25日

7822-4C 8318-4H

> 審査請求 未請求 請求項の数 5

の発明の名称

// G 07 C

トリアゾール殺虫剤

頭 平2-125641 ②特

願 平2(1990)5月17日. **22**出

優先権主張

図1989年5月18日図イギリス(CB) 18911387.2

79発 明者 ロバート・ジョン・ウ

イリス

イギリス国ケンブリッジ。フルポーン。チエリー オーチ

ヤード15

明 @発 者 イアン・デイピツド・

イギリス国ケンブリッジ。リントン、パック ロード 59

マーロウ

の出 顔 人 シエーリング・アグロ ケミカルズ・リミテツ イギリス国ケンプリッジ。シー・ピー2 5エイチ・ユ

ー、ホウクストン(番地なし)

۴

四代 理 人 弁理士 高木 千嘉 外2名

1.発明の名称 トリアゾール殺虫剤

2.特許請求の範囲

1) 式 [

$$\begin{pmatrix}
N & X \\
N & Z
\end{pmatrix}$$
(1)

(式中Arは、フェニル、ピリジル又はピリミ ジニルであり、その各々は場合によっては置 挟されており、

X及びZは、向一であっても異なっていて もよく、水果、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 カルバモイル、SOR1、SO.R1、NR2R2、SR1、 OR*、COOR*、SiR*R'R*、アリール又は場合に よっては魔族されているアルキルであり、

2は、Xと同じ意味を有するか又はアミノ であるが、X及びては共に水素であることは できず、

R¹は場合によっては歴換されているアルキ

R*は場合によっては遺換されているアルキ ル又はアシルであり、又は

R³及びR¹は、同一であっても異なっていて もよく、Roと同じ意味を有するか又は水素で あり、又は

· R®及びR®は、それらが結合されている窒素 と共に5~7員環を形成し、この環は他のへ テロ原子を含有することができ、そして

R®は、水素、場合によっては関換されてい るアルキル又はアリールであり、

R"、R'及びR*は、同一であっても異なって いてもよく、場合によっては促使されている アルャル又はアリールである)の化合物より なり、農業用に使用可能な希釈剤又は担体と 湿合されている吸虫又は致ダニ祖成物。

- 3) Z及びArが請求項2に定義されているとおりであり、Xがアミノである、中間体として有用な請求項1記載の式1の化合物。
- 4) 昆虫、ダニ又はそれらのいる場合に請求項 1 又は2 記載の化合物を施用することを特徴 とする昆虫又はダニの駆除法。
- 5) 新規中間体として、1-アジド-2.6-ジ クロロ-4-トリフルオロメチルベンゼン。

3.発明の詳細な説明

本発明は、殺虫活性を有する新しい化合物に関する。

本発明は、式『

R*及びR*は、同一であっても異なっていても よく、R*と同じ意味を有するか又は水果であり、 V tt

R¹及びR¹は、それらが結合されている窒素と 共に 5 ~ 7 負罪を形成し、この環は他のヘテロ 原子を含有することができ、そして

R*は、水栗、場合によっては置換されている アルキル又はアリールであり、

R*、R'及びR*は、同一であっても異なっていてもよく、場合によっては配換されているアルキル又はアリールである)の化合物よりなり、 最楽用に使用可能な希釈剤又は担体と適合されている吸虫又は数ダニ組皮物を提供する。

式1の化合物のうち多くのものは新級であり、本発明は前記の新規化合物のすべて、そして特にX及びZが上に定題されたとおりであり、かつArがイートリフルオロメチルフェニルであり、フェニル基が場合によっては更に催失されてい

(式中Arは、フェニル、ピリジル又はピリミジニルであり、その各々は場合によっては置換されており、

X及び2は、同一であっても具なっていても よく、水果、ハロゲン、シアノ、ニトロ、カル パモイル、SOR1、SO₂R¹、NR²R²、SR⁴、OR⁴、 COOR⁴、SIR⁴R²R²、アリール又は場合によって は最後されているアルキルであり、

ては、Xと同じ意味を有するか又はアミノであるが、X及びこは共に水業であることはできず、

R¹は場合によっては置換されているアルキル であり、

R*は場合によっては置換されているアルキル 又はアシルであり、又は

る化合物を包含する。

本発明は又、2が上に定義されたとおりであり、Xがアミノであり、かつArが4ートリフルオロメチルフェニルであり、フェニル並が場合によっては更に置換されている式Iの化合物を中間体として包含する。

アルキル及びアルコキシ茁は、 好ましくは!
~4つの原子のもの、 特にメチルである。 健快
分は、 いずれかのアルキル基上存在する時には、
ハロゲン、アルコキシ (例えば! ~4 皮膚 原子
のもの)、 ヒドロキシ、 場合によっては 優換されているアルチオ、ニトロ、 場合によっては まっていません アシロキシ及びアリール もつ でんかん ボール・アシロキシ及びアリール もつ でんかん ボール・アシロキシ及びアリール もつ でんしょう でんしょう でんしょう でんしょう アルキル・アルコキシ、アルキルチオ 又はニトロアルコキシ、ハロアルキルチオ

時期平3-17069(3)

よって世級されている。 A リールは、ヘテローイル A 、例えばチェニル、フリルを包含することができる。 用語「アンル B なびカルボ C との B を包含する。アンル B は、 好ましいである。アミノ酸は、 例えば、 1 又は 2 つの アミノ酸は、 のえば、 1 又は 2 つの アミノ酸は、 のえば、 1 又は 2 つの アミノ酸は、 のえば、 1 又は 2 つの との によって 置換分は環を形成して、 例えばモルホリノ又は ピペリジノ環を形成して ことができる。

R²及びR²がそれらが結合されている窒素と環を形成する時には、このものは一般にモルホリン又はピペリジン環である。この環は、他の組合環を有することができ、そして(又は)例えば1つ又はそれ以上の場合によっては置換されているアルキル基によって置換されていることができる。

特に好ましい群の化合物は、Arが2.6-ジク

即ち、本発明は又、昆虫及びダニの害虫に侵されているか又は侵されるおそれがある場所においてそれらを駆除する方法を含み、この方法はその場所に式 I の化合物を施用することよりなる。

勿論、本発明を実施する際 1 つを超える本発明の化合物を使用することができる。その外 1 つ又はそれ以上の別の農薬、例えば除草、投カビ、殺虫、殺ダニ又は殺線虫の性質を有することが知られている化合物を式 1 の化合物と組み合わせで使用することができる。別法として本発明の化合物を他の農薬と順次に使用することができる。

本発明の組成物中希釈剤又は担体は、場合によっては要面括性剤、例えば分散剤、乳化剤又は狙潤剤と組み合わせた固体又は液体であることができる。潮当な変面括性剤は、カルボキシレート、例えば長鏡脂肪酸の金属カルボキシレ

ロロー 4 ートリフル 化合物である。

本発明の化合物は致虫及び数ゲニ括性を有し、種々の経済的に重要な昆虫及び動物外部寄生生物を含むゲニ、例えばSpodoptera littoralis。
Heilothis armigera及びPieris brassicae等の誘題類、Musca domestica, Ceratitis
capitata。Erioischia brassicae、Lucilia
sericata及びAedes aegypti等の双類目、アプラムシ、例えばMegoura viciae及びNilaparvata
lugens等の同題目、Phaedon cochiearise。
Anthonomus grandis及びトウモロコシ投食い虫
(Diabrotica種、例えばDiabrotica undecimpunctata)等の類類類、Blattella germanica
等の直期類、マダニ、例えばBoophilus microplus並びにDamalinia bovis及びLinognathus
vituli等のシラミを駆除する際特に有用である。

ート、N-アシルザルコシネート、燐酸の脂肪 アルコールエトキシレートとのモノもしくはジ エステル又は前記エステルの世、ドデシル確静 ナトリウム、オクタヂシル硫酸ナトリウム又は セチル銃酸ナトリウムのような脂肪アルコール サルフェート、エトキシル化磨肪アルコールサ ルフェート、エトキシル化アルキルフェノール サルフェート、リグニンスルホネート、石油ス ルホオート、アルキルペンゼンスルホオート、 又は低級アルキルナフタリンスルホネート、例 えばブチルーナフタリンスルホネートのような アルキル・アリールスルホオート、スルホン化 ナフタリン=ホルムアルデヒド組合物の塩、ス ルホン化フェノールーホルムアルデヒド諸合物、 又はアミドスルポネート、例えばオレイン散及 びN-メチルタウリンのスルホン化縮合生成物 のような更に複雑なスルホネート又はジアルキ ルホスホサクシネート、何えばコハク酸ジオク

.持閒平3-17069(4)

又は第四アンモニウム塩

チルのナトリウムスルホ トを包含する。非 イオン系剤は、脂肪酸エステル、脂肪アルコー ル、脂肪酸アミド又は脂肪アルキル又はアルケ ニル屋換フェソールの酸化エチレンとの総合生 立め、今個アルコールエーデルの頭筋エステル、 例えばソルビタン腺肪酸エステル、前記エステ ルの酸化エチレンとの糖合生成物、例えばポリ オキシエチレンソルピタン脂肪酸エステル、酸 化エチレン及び酸化プロピレンのプロック共重 合体、2.4.7.9-テトラメチル~5-デシン-4.7-ジオールのようなアセチレン系グリコー ル、又はエトキシル化アセチレン系グリコール を包含する。カチオン系表面活性剤の例は、例 えば、アセテート、ナフテネート又はオレエー トとしての脂肪族モノ、ジ、又はポリアミン、 アミン酸化物又はポリオヤシエチレンアルキル アミンのような散素含有アミン、カルポン酸の ジ又はポリアミンとの精合によって製造される

本発明の組成物は、殺虫性化合物の製剤のために当該技術において既知のいずれかの形態、例えば、溶液、分散液、水性エマルジョン、散粉剤、種子ドレシング、燻蒸剤、発煙剤、分散性粉末、乳化性濃厚剤、顆粒、ポーアーオン(pour-ong)、イアータグ(oar-tags)又はペイト(bait)の形態とすることができる。更にこの

むねまする。

組成物は、直接適用のために適当な形態又は施 用前適当量の水その他の希釈剤で希釈すること を要する過度液又は原組成物とすることができ

分散液としては、組成物は、液体媒質、好ま しくは水中分散されている木発明の化合物より なる。水で希釈して所望の後度を有する分散液

とすることができる原租成物を消費者に供給す

ることが便利であることが多い。原祖皮物は、

次の形態のうちのいずれかで提供することができる。それは、水湿和性静鮮に溶解し、分散剤が超加された本発明の化合物よりなる分散性溶液であることができる。更に別のものは、分散が耐と組み合わせ、そして水とよく運和してペースト又はクリーム(これは所選の場合には、水中油のエマルジョンに盛加して水性油エマルジョン中活性皮分の分散液を得ることができる)とした線かく粉砕された粉末の形態の本発明の化合物よりなる。

乳化性の後尾刺は、乳化剤と共に水気和性溶 株に溶解され、水と混合するとエマルジョンの 形態となる本発明の化合物よりなる。

飲粉剤は、固体粉末性番釈剤、例えばカオリンとよく認和された本発明の化合物よりなる。 顆粒状固体は、散粉剤中用いることができるものと類似の希釈剤と組み合わされているが、 託知の方法によってこの複合物が造粒されてい る本発明の化合物よりなる。

提調性粉末は通常、適当な表面活性剤及び不 活性粉末着収剤、例えば陶土と混合されている 活性放分よりなる。

他の適当な換厚剤は、特に製品が固体であるときには、強動性脈渦換厚剤であり、それは本化合物を水、温調剤及び懸剤化剤と粉砕することによって形成される。

ペイトは、誘引剤を含むことができ、例えば ミパエのコントロールの場合タン白水解物、例 えば皮虫Musca種のコントロールの場合砂糖又 は何えばゴキブリのコントロールの場合トクモ ロコシ複雑を含んでいてよい。

本発明の組成物中活性成分の過度は、針ましくは1~30重量%、特に5~30重量%の範囲内である。原組成物においては活性成分の量は広範囲に変動することができ、例えば、組成物の5~95重量%であることができる。

本発明の化合物は、当該 において知られている種々の方法により、例えば式 I

ArN, (I)

の化合物を拡薪性条件下で

a) 式町

XCH*A (M)

(式中YはCNである)の化合物と反応させて式 Iの化合物(式中2はNHaである)を得るか、

b) 式 [V

X-C*C-Z (N)

の化合物か、

c) 式 V

X-CH-CH-NR²R² (V)

の化合物と反応させて式 I の化合物(实中 Z は H である)を得るか、又は

IV 友 (b,

Arso-C+CH-NR*R3 (VI)

(式中Arは、場合によっては配換されているフ

又は既知の方式で製造することができる。

チオ芸は、酸化、例えば適当な過酸を使用することによってスルフィニル又はスルホニル芸に変換することができる。

本発明は次の実施例に例示される。単離された新規化合物の構造は、元素分析及び(又は)他の選当な分析によって確認された。温度はでの単位である。

灾瘟例 1 (経路 4)

水酢酸 (48mg) 中2.6-ジクロロー4ートリアルオロメチルアニリン (9.3g)の 剤液に冷却下機 硫酸 (22mg)中亜硝酸ナトリウム (3.2g)の溶液を 1 滴ずつ低加した。この混合物を変温において 30分間撹拌し、次に0~5°に冷却した。最少容量の水中アジ化ナトリウム (2.6g)の 育液を冷却下 1 滴ずつ低加し、この混合物を 0~5°に おいて 1 時間、次に實限において一夜撹拌した。この混合物を水水中に注ぎ、ジクロロメタンで

基期平3-17069(5)

し、

そして場合によっては、可能である場合には、 既知の方法でX及び2基を修飾して他の所望の X及び2基を得ることによって製造することが できる。

この方法はレジオアイソマーの混合物を生じることがあり、それらは所望の場合には常法によって分離し、通常核磁気共鳴実験によって同定することができる。

式 I の化合物は、対応する式ArNH。のアミンから既知の方式で製造することができる。 式 I の化合物は、Arが2。6 - ジクロロー4 - トリフルオロメチルフェニルである場合には新規であり、新規中間体として本発明の部分を構成する。
式 II、Ⅳ、Ⅴ及びⅥの化合物は、既知であるか

抽出し、抽出液を常法で処理して赤色の油として1-アジド-2.6-ジクロロー4ートリフルオロメチルベンゼンを得た。メタノール(30ma)中ナトリウム(0.35g) にメチルスルホニルアセトニトリル(1.82g) を添加することによって調製した溶液に、メタノール(10m4)中この油(3.9g)の溶液を選件下1液 で加した。この配流でに加熱し、冷却し、水中に注いだ。次に酢酸エチルで抽出し、油出液を常法で処理し、生成物をカラムクロマトグラフィーによって精製して5-アミノーしー(2.6-ジクロロー4ートリフルオロメチルフェニル)ー4ーメチルスルホニルー1H-1.2.3-トリアゾール、mp 134~5°(化合物1)を得た。

突旋例2 (経路b)

トルエン(10=4) 中 1 - アジド - 2.6 - ジクロロ- 4 - トリフルオロメチルペンゼン(5.12g)

クロロー 4 ートリス オロメテルフェニル) -

持開平3-17069(6)

4 - ニトロー1H-1.2.3-トリアゾール、mp187 ~ 9 * (化合物 3) を得た。

灾难例 4

前側のうちの1つと同様にして次の式I(式中Arは2.8-ジクロロー4-トリフルオロメチルフェニルである)の化合物を得た。

化合物	<u> </u>	<u>z</u>	经路	 (*)
4	\$0,Pr*	NH a		138.5~141
5	CH:SMe	H	b	85~87
6	Ħ	CH.SMa	b	88~88
7	CH, SEt	R	b	62~64
8	COOMe	SNe	ъ	128-130
9	Bu*	H	b	99~101
10	Sille,	SiMes	ъ	129~131
11	Sike,	Ne	ъ	103~105
12	H	COOMe	ъ	118-120
13	H	CH . ONe	b	88~90
14	H (又はPh)	Ph (又はH)	b	119~122
15	Ph (又はH)	H (又はPh)	ь	166~9
16	CH_SiNe,	H	b	89~91
17	CH ₃ SPr ¹	Ħ	b	75 ~7 6

メトキシテトラヒドロフラン(1.98g) の磨液を観素気液中、一夜量流下に加熱した。冷却後、健合物を減圧下に蒸発させ、残留物をジクロロメタンに溶解した。この溶液を水、飽和水性炭酸水素ナトリウム及び水で洗浄し、乾燥し、減圧下に蒸発させた。残留物をカラムクロマトグラフィーによって精製して1~(2.6~ジクロロー4~トリフルオロメチルフェニル)-5~(1~ピロリル) -4~メチルスルホニル-1H-1.2.3~トリアゾール、np 125~9°(化合物19)を得た。

灾难例 7

プロモホルム (10・4g) 中化合物 1 (0・75g) の静政に推祥下頭朝散 t ー ブチルを添加し、混合物を一夜批拌した。 放圧下に蒸発させ、残留物をジクロロメタンに静解した。この香液を飽和水性促散水素ナトリウム、水性チオ硫酸ナトリウム及び水で洗浄し、乾燥し、減圧下に蒸発

及びエチニルトリメチル ン(2.7mg) の配合物を窒素気流中4日間混粋した。次に105°に加熱して過剰のエチニルトリメチルシランを除去し、それに続いて溶媒を放圧下に蒸発させた。 残留物を軽袖(bp 30~40°)で貯砕し、符られた 図体を回収し、軽袖(30~40°) から再輪晶して1-(2.8-ジクロロ-4-トリアルオロメチルフェニル)-4-トリメチルシリルー1H-1,2.3-トリアゾール、ap124~6°(化合物2)を得た。このレジオ化学はNOE核磁気共鳴実験によって確認された。

夹旗併3 (経路c)

エタノール (250ma)中 1 - アジド-2.6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルベンゼン(16.2g)及びN- (2-ニトロエテニル) モルホリン(10.0g) の混合物を 4 日間遠流下に加熱した。得られた固体を集め、ジクロロメタンに指揮し、静液をシリカゲルカラムに通して 1 - (2.6-ジ

住:化合物14及び15は具性体である-各異性 体の立体配置は同定することができなかった。

実施例 5

1-アジド-2.6-ジクロロー4-トリフルオロメチルベンゼン(1.25g)、N.N-ジメチルー2-メチルースルホニルー2ー(ロートリルスルフィニル)ピニルアミン(1.43g) 及びメタノール(20m2)の混合物を 60時間 撹拌下に加熱した。この混合物を冷却下に蒸発させ、残留物を軽値(bp 40~60°)でつぶした。固体残留物を誘とうジイソプロピルエーテルでつぶし、生成物をジイソプロピルエーテルがら再結晶して1-(2.6-ジクロロー4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチルスルホニルー18-1.2.3-トリアソール、mp134~5°(化合物18)を得た。

奥施例 6

水 酢 酸 (40m4)中 化 合 物 1 (1.87g)及び2.5 - ジ

させた。残留物をカラム トグラフィーに「よって精製して5-プロモー1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチルスルホニル-1H-1,2,3-トリアゾール、mp 128~130°(化合物20)を得た。

杖 胸 例

- とツジアオパエ(Lucilia sericata)
 種々の適度で試験化合物を含有するアセト

未 薄の 致 死 率 が 対 風 に おい て 得 ら れ た が 、 化 合 物 l 、 2 、 7~ l 2、 l 6 及 び l 8~ 20 は 300 mg/ m²未 満 の L C a 。 を 有 し て い た a

4) トピイロウンカ (Nilaparvata lugens Stal)

2 素期の稲質(Oryzae sativa L)(大きさら.5cm×6.5cmのポリスチレンポットあたり約10)を処理しないか又は試験化合物の水性調製物でぬれてしたたり落ちるまで没した。スプレーされた業が乾燥して後、各ポット上に透明な円筒を置き、関口を通して、炭酸カスで麻酔させた 4 ~ 5 期のトピイロウンの保証を発された。細かいメッシュのスクリーンで開ロの限明において2日間保ち、弊死したウンカの温を測定した。次に致死率を評価し、未処理の対照と比較してAbbottの方法を用いて6

舒明平3-17069(フ)

3) イエパエ(Musca domestica)

LCaoを有していた。

植々の漁皮の試験化合物のアセトン海液の 試料を辺低(直径9cm)に塗り、ペトリ皿 (直径9cm)の底に置き、ガラスのふたで閉 じた。将蝶を高発させて後、処理面に、アセ トンのみで処理した対照と共に、成虫イエバ エ(Nusca domestica) を侵襲させ、22℃及び 80%の相対温度において24時間保った。5%

性を計算した。

化合物 2 、 4 、 9 、11及び15は300ppmの LC₁。を有していた。

> 特許出顧人 シエーリング・アグロケミカルズ。 リミテツド

代理人 弁理士 高 木 千

外 2 名